

Translation of Exhibit A, No. 4

Patent Kokai (Laid-Open) No. 55-142757

Laid-Open Date: November 7, 1980

Patent Application No. 54-46037

Application Date: April 17, 1979

Inventors: M. Ikeda et al.

Applicant: Asahi Kasei Kogyo K.K.

1. Title of the Invention

Method for producing polyester superfine fiber web

2. Claims

1. A method for producing a polyester superfine fiber web, characterized by heating and melting a polyester polymer having an intrinsic viscosity of 0.30-0.90, discharging the molten polymer from a spinning orifice in a discharging amount of 0.05-0.50 g/min/orifice, jetting a gas heated to 290-355°C from a position in the vicinity of the opening end of the orifice at a high pressure of higher than 1.5 kg/cm² thereby to draw the discharged polyester polymer to form superfine fiber group having an intrinsic viscosity of 0.45-0.80 and an average fiber diameter of 0.8-5.0 μ , and collecting the superfine fiber group on a moving collecting surface provided at a position of

Exhibit A No. 4 甲第 4 号証

② 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A)

昭55-142757

④ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑤ 公開 昭和55年(1980)11月7日

D 04 H 3:03
3:00

7199-4L
7199-4L

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ ポリエステル極細繊維ウェブの製造方法

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化成工業株式会社内

① 特 願 昭54-46037

② 発 明 者 島 司

② 出 願 昭54(1979)4月17日

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化成工業株式会社内

③ 発 明 者 池田昌孝

① 出 願 人 旭化成工業株式会社

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

④ 発 明 者 石川建夫

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル極細繊維ウェブの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 固有粘度が 0.30~0.90 のポリエステル重合体を加熱溶解後、紡糸オリフィスから 0.03~0.30 g/分/オリフィスの吐出量で吐出させ、このオリフィスの出口近傍から、290~333℃に加熱されたガスを 1.50/分²以上の流速で噴射せしめることにより前記吐出ポリエステル重合体を牽引細化して、固有粘度が 0.45~0.80 かつ平均線速度が 0.8~3.0 m/分の極細繊維を得、前記オリフィスからの距離が 20~30 cm の位置に設けられた導糸装置と前記極細繊維を導糸してウェブを形成することを特徴とするポリエステル極細繊維ウェブの製造方法

3. 発明の詳細な説明

1. 本発明は、固有粘度が 2.5~7.0 である特許請求の範囲第 1 項記載のポリエステル極細繊維ウェブの製造方法

4. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリエステル極細繊維ウェブ、特に超毛人工皮革用基布として有用なウェブの製造方法に関する。更に詳しくは、強力と染色性に優れた、ポリマー成分の発生が少なく、しかも四方均一に伸びる高伸縮性を有するポリエステル極細繊維ウェブの製造方法に関する。

本発明者は、先に特許第 33-15471 号公報、同 33-15486 号公報及び同 33-61766 号公報で、ポリアミド系で得られた平均線速度 0.1~3.0 m/分の極細繊維ウェブを三次元交絡させた不織布から、天然皮革に類似した素材を得る方法を開発した。

1956年に基本的な装置及び方法が開示されてより、この開示によれば、ポリメタールは反応温度が398℃という高温でブローイングして0.5%の繊維性の繊維が得られることが示されている。しかしながら、この様な高温を用いるとポリメタールは劣化が起り、得られる繊維の固有粘度は0.45以下という著しく低いものとなり、繊維性の低い繊維しか得られない。また、この繊維から得た超毛人工皮革は繊維強度が低いため実用性が劣り、特に耐摩耗性や染色堅牢度が極めて低いものとなる。更に、高温を用いて劣化させると、広巾の繊維を得ようとした場合巾方向での目付減が大きめという問題を生じる。広巾繊維を得る場合はダイ中で溶解ポリマーを巾方向に広げる必要があり、ダイ中を流れる溶解ポリマーと溶解液を流れる溶解ポリマーとの間にダイ滞留時間に差が生じる。ダイ中で劣化を生じさせる場合、この滞留時間差に基いて分解の程度が異なり、これがポリマーの溶解粘度となる。したがって、一般に滞留

- 3 -

時間の長い部分は、より溶解粘度が低下してしまい、ポリマー吐出量が大きくなり、逆に、滞留時間の短い部分は溶解粘度が比較的高くポリマー吐出量が小さくなり、結果巾方向での繊維の目付量分布が不均一となる。そして、繊維又は繊維を染色すると染色差ともなる。また、溶解粘度によりポリマー分解が起るとこれがゲル化して溶解ポリマーの流れを部分的にふさいでしまい、これによっても目付量が異なる。この問題があると用途が著しく限定され、特に人工皮革用面布として用いることができなかった。

本発明等は、上記した問題を解決すべき鋭意研究した結果本発明を完成した。

本発明の目的は、巾方向に於ける目付量分布の均一な繊維性繊維の製造方法を提供することにある。

本発明の別な目的は、ポリマー中の発色が少ない上に繊維性の大きいくしかも柔軟な繊維性繊維の製造方法を提供することにある。

本発明の更に別な目的は、染色に染色すること

- 4 -

ができ、染色堅牢度に優れた繊維性繊維の製造方法を提供することにある。

本発明は、固有粘度が0.50~0.90のポリメタール重合体を加熱溶解後、粉末オリフィスから0.05~0.50 g/分/オリフィスの吐出量で吐出させ、このオリフィスの開口部近傍から、290~353℃に加熱されたガスを1.54/㎡以上の高圧で噴射せしめることにより前記吐出ポリメタール重合体を溶解引伸化して、固有粘度が0.45~0.80でかつ平均繊維径が0.8~5.0μmの繊維性繊維を形成し、前記オリフィスからの距離が40~90cmの位置に設けた移動する加熱面上に前記繊維性繊維を加熱してランダム繊維を形成することを特徴とするポリメタール繊維性繊維の製造方法である。

本発明のノットブロー法の一例を図1及び図2を用いて説明する。ポリメタール重合体を

加熱された高圧のガスをオリフィス(12)の開口部に設けられたスリット(13)から噴射させ、吐出された溶解ポリマーの流れに次ぎ、その高速気流の作用により吐出された溶解ポリマーを繊維性繊維(4)の形状に引き延ばし、固化させる。このようにして形成された繊維性繊維は、気流により冷却されたが、1対の回転ローラー(6)の間で通過しているスクリーン(コレクター)(7)上に堆積されてランダム繊維(3)を形成する。

本発明方法は、ガス温度を高く設定することによりダイ(2)中のポリマーの劣化を減少せしめ、比較的固有粘度の低いポリマーを、1.54/㎡以上という高圧で噴射させた高圧のガス流で冷却して、平均繊維径0.8~5.0μm、固有粘度0.45~0.80のポリメタール繊維を得るものである。この方法により、粘度が高く、高圧であ

種の実用性に欠けている。たとえば、このクニブから得た屈毛人工皮革は耐摩耗性、耐染色性、耐色褪り性が機械的に向上する。また、ポリマー三の屈毛が著しく少なくなるので比較的太さ(3・程度)のクニブが容易に得られる。

本発明者でいうポリマー五とは、クニブ形成段階の強度の約10~500倍強度の強度を有する三次ポリマーまたは繊維の端部や中間部に生成したコブ状ポリマーのことである。このポリマー五は極めて小さく肉眼で見出すことができないものが多い。顕微鏡を用いて観察するか、または、クニブをそのまま、もしくはクニブをプレス、カレンダー、交絡処理その他の手段によつて繊維密度を高めたうえで染色することによつて検出される。このポリマー五が多く存在すると、用途が著しく制限され、特に人工皮革用高質としては用いられなくなる。

本発明方法で得られる繊維組織は、屈毛ポリマーの屈毛強度が高い状態で高圧ガスで牽引させているので、従来の方法で得られたものに比べ線

維組織密度が向上している。クニブの含水収縮率が小さいこと、運動摩擦係数計(0.50)で1次屈毛化ピークが小さく(現われない場合もある)、屈毛ピークが多量化しブロードとなることから、この繊維組織は屈毛屈曲性が減っているものと考えられる。この結果、クニブ強度が低いのみならず、屈毛の染色耐色褪り度も優れたものである。

更に、本発明ではガス密度を0.5以下と低く設定しポリマーの屈毛化を最少限度に留めているので、所定した広巾クニブに於ける目付量の屈毛が少なく、1mm以上の広巾クニブが頻りに得られることができるという利点がある。

本発明で用いられるポリエステル重合体は、固有粘度が0.50~0.90の範囲内にあるものであればいかなるものでもよく、かかるポリエステル重合体としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,3-ビス(4-カルボキシノキシ)エタン、2,4-ナフタリンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、シユウ酸などの脂肪族ジカルボン酸と、エチレン

- 7 -

- 8 -

グリコール、プロピレングリコール、ブタレングリコール、2,2-ビス(4-ノールヒドロキシエトキシ)エタン)プロパン、ネオペンタグリコール、ポリエタレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのグリコールとの重合体が挙げられる。これらのジカルボン酸成分およびグリコール成分の夫々1種ずつから形成されていてもよく、いずれか一方又は双方の成分が2種以上用いられてもよい。また、つや出し剤、改質剤、染料、耐摩耗剤などが前記重合体又は含有されていてもよい。ポリエステル重合体としては、特に、ナリエタレンテレフタレートが実用特性並びに染色性が優れており人工皮革用高質として好ましい。

本発明で用いるポリエステル重合体の初期固有粘度は0.50~0.90である。固有粘度が0.90を超えると、重合ポリマーの屈毛強度が弱くなり、クニブ中にポリマー五が多発する。このクニ

ブ、高固有粘度重合体を用いる意味がなくなる。しかも、この際に最も問題となることは、ポリマーの屈毛化に伴う目付量の増大が1mm巾以上の均一な広巾クニブが得られないことである。

一方、初期固有粘度が0.50以下の場合は、クニブ強度が0.45以下となりクニブ強度が低い。このクニブから得た屈毛人工皮革は耐摩耗性、耐染色性、耐色褪り性が劣る。したがって、初期固有粘度が0.50~0.90であることが、クニブ強度が高く、ポリマー五の発現が少なく、しかも均一な広巾クニブを得る上で重要である。

このポリエステル重合体は可塑剤等の改質剤を添加してもよい。

ポリエステル重合体のオリフィス(絞り)径の吐出量は0.05~0.50g/分、好ましくは0.10~0.35g/分である。0.05g/分以下ではポリマー五が多発し、0.50g/分以上では

ブローガスとしては、スチーム、空気がポリマーの劣化が少なくコスト面からも有利である。

本発明方法ではガス条件の設定が非常に重要である。ガス温度は低い程、得られる繊維組織の結実が高くなり、クエブ強度が著しく高まる。この結果、このクエブを用いて起毛人工皮革を得た場合、耐摩耗性、摩擦染色堅牢度が高くなる。また、平均繊維径は大きくなり、クエブの収縮率が小さくなる。発泡剤添加量の分析から、起毛剤の添加が促進された原因となる。これらから、クエブの染色性が向上（染色良）し、しかも著しく染色堅牢度など様々な染色堅牢度が向上する。更に、目付の均一なクエブが得られる。

しかしながら、ガス温度が290℃以下であると紡口でポリマーが竹層し安定した紡糸が行えず、クエブ中に多量のポリマー玉が発生する。しかも繊維径が大きすぎるものとなる。一方、ガス温度が355℃以上では、ポリマー玉の発生はほとんどなくなるが、繊維の固有粘度が0.43以下

となりクエブ強度が低いものとなる。また、ダイ(2)口でのポリマーの劣化が大きくなり目付の大きいクエブとなり、人工皮革用として用いられなくなる。以上より、本発明ではガス温度は290~355℃、好ましくは300~345℃である。本発明でいうガス温度は、リップガスヘッダー内部(14)での温度である。

ガス圧力は高い程、クエブ強度が高くなる。また、クエブ収縮率が小さくなり、繊維強度が高まる。更に、クエブ中の繊維径分布の巾が狭まり、適度な繊維径分布のクエブが得られる。しかも、クエブ中のポリマー玉の発生が激減する。この結果、このクエブから得た起毛人工皮革は、耐摩耗性、染色性、染色堅牢度が高くなったものとなる。また、クエブの巾方向での目付分布が均一化される。本発明では、ガス圧力はリップガスヘッダー内部(14)で、1.34/㎡以上、好ましくは1.8~6.04/㎡である。

本発明のランダムクエブは、人工皮革用途とするため、後工程の交絡処理が行えるように繊維

線が再配列のための自由度を有してしりしかも柔軟なクエブであることが大切であり、そのため繊維組織クエブの形成時に繊維相互の摩擦を防ぐ必要がある。また同時に、巾方向に均一な目付分布を有するように繊維組織を調整する必要がある。そのため、紡糸ノズルと調整面との距離、即ち繊維距離は20~90mm、好ましくは30~80mmである。調整距離が20mm以下では、繊維組織相互の摩擦が起り、硬いクエブとなる。一方、調整距離が90mm以上では、繊維組織が乱れてロープ状組織を形成したり、空気による繊維群の飛散が著しくなり、目付の大きいクエブとなる。

本発明のノルトブロー法で得られた繊維組織クエブは、平均繊維径が0.8~3.0μmの範囲にあり、適度な繊維径分布を有する繊維組織である。

起毛人工皮革が得られない。また、この繊維組織は極めて小さな繊維径を有しているため、繊維の平均径を測定することが困難であるが、30μm以上、多くの場合は100~300μm程度と測定される。

本発明のポリエステル繊維組織は、0.43~0.80の固有粘度を有する。このためクエブ強度が高い。また、このクエブから得られる起毛人工皮革は耐摩耗性及び摩擦染色堅牢度が高くなったものとなる。固有粘度が0.43以下では、クエブ強度が低く、この起毛人工皮革の耐摩耗性、摩擦染色堅牢度が低い。一方、固有粘度が0.80以上では、この起毛人工皮革の起毛性がもつれた感じになりビリングが発生し、天然皮革調の人工皮革にはならない。

い程度色に見える。このY値の測定方法は後記する。このY値が7.0より大きいと、ウェブは黄色にしか染まらず、しかも新たな染色堅牢度が不足となり、耐色人工皮革用として適しなくなる。一方、Y値が2.5より小さいとウェブは十分な染色が得られしかも染色堅牢度も向上するが、このウェブから得た耐色人工皮革はブランクマークが劣る傾向となり好ましくない。ポリニステル繊維の繊維径が大きいほど、また型孔径が小さいほど、Y値は小さくなる。

本発明で得られたポリニステル繊維織ウェブは、強度が高く、柔軟であり、ポリマー三の発生が少なく、均一な目付分布をもつた良質なものでありしかも染色性に優れているので種々の用途に用いることができるが、特に、又パンク調、スクニード調の人工皮革用適物として好適である。

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。ただし、実施例及び比較例中に示される諸物性の測定は下記の方法により実施した。

目かけ密度 (g/m^2): $20\text{g}/\text{m}^2$ の一定密度下

-15-

で厚さを測定して計算により求めた値である。

引張り強度 (N/cm): 長さ $20\text{cm} \times$ 幅 1cm のサンプルを取り、把持長 1cm としてオートグラフにより伸長切断し、その時の最大強度を求める。

柔軟度 (mm): JIS L 1079-1966 5.17 柔軟度A法 (45° カンテラ法) により測定を行った。数値は試料のスライド距離を示すものであり、値が小さいほど柔軟である。

繊維断面染色堅牢度: JIS L0823-1971 に記載された繊維試験機を用い、JIS L0849-1971 に記載された繊維試験機により試験した値である。

平均繊維径 (μ)

サンプルの任意な10箇所を電子顕微鏡で倍率2000倍で10枚の写真撮影を行う。1枚の写真につき任意の10本の繊維の直径を測定し、これを10枚の写真について行う。合計100本の繊維径測定値を求め平均値を計算する。

目付率 (%)

ランダムウェブの巾方向にわたって連続的に

-16-

$10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のサンプルを切り取り、この重量を量る。この値の平均値 (\bar{W}) と、最大値と最小値の差 (H) を求め、次式により計算した値である。

$$\text{目付率}(\%) = \frac{\bar{W}}{S} \times 100$$

Y 値

三次元的交絡させた不織布 $10 \sim 20\text{g}$ のポリビニルアルコールを付着せしめ(膜固定)した後、 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ で3分間乾燥処理を行い乾セットする。次いで、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ の温水で上記ポリビニルアルコールを溶出させてサンプルとする。このサンプルを、分枝度 $Kaplan-Pulpolett-Navy-Blue$ $20-37200$ (日本化学社製) を $10\% \sim 1$ 、分枝用としてダイスパー 7L (昭和化学社製) $1\text{g}/\text{L}$ 、浴比 $1:10 \sim 1:100$ 、 $\text{pH} = 4 \sim 5$ に調整した溶液中で 120°C で1時間染色する。次に、この染色サンプルをブタロリン $2\text{g}/\text{L}$ の浴液中で 120°C で1時間処理する。

射角 (45°) を用いて明度差 (ΔY) を求める。

実施例1

固有粘度が0.65のポリエチレンテレフタレートウェブを押出機で押出後、 295°C に加熱したダイ(鋼板に示す)に送り込んだ。1=ピンチで1300道一列に並んだ0.3mmのオリフィスから0.15g/分/オリフィスの吐出量で、高速ステーム中で吐出させた。前記ステームは、リングヘンダー内(深200、14)での温度が 122°C 、圧力は $2.5\text{kg}/\text{cm}^2$ であつた。生成した繊維群をナイロフィス $F60\text{mm}$ に固定せしめた形にする溶媒面上で連続的に乾燥し、目付 $200\text{g}/\text{m}^2$ のランダムウェブとしてき取つた。

得られた繊維織ウェブは、平均繊維径 3.0μ 、固有粘度0.55であり、ポリマー三の発生は認められない良質なものであつた。また、ウェブの巾

ナで一連的に配列された0.2mmの径のオリフィスより100g/cm²の圧力で連続的に吐出する高温水蒸気をシート全面に吹き当て、次いで100g/cm²の圧力で両面に処理した。このシート初の見掛け密度0.23g/cm³、引張り強度2.2g/cm²、Y値3.0であり極めて柔軟でしかも完全無毛になったものであった。

次に前記シート初に5%のポリビニルアルコール(PVA)水溶液中に浸漬して、シート初に対して15%付着させた後乾燥した。次いでポリクレタンの15%DMF溶液に浸漬して、付着量が60%になるように調整させ、つぎに水溶液中で還元処理後、温水中でPVAを抽出除去し、洗浄、乾燥後、表面を250グツシュのサンドペーパーでパフイングし、更に分散染料で染色し、ついでデクロリンで還元洗浄を行った。この起毛人工皮革表面を顕微鏡で観察したところ、平均繊維径2μ、平均立毛長0.2mmからなる毛羽が認められた。このような短い毛羽にもかかわらず、顕著なナヨーグマーク性を有した優れた又バック填人工皮革であつた。

た。

この人工皮革の物性を次に示す。

見掛け密度：0.31g/cm³

引張り強度：3.0g/cm²

柔軟度：43=

繊維染色要う度：3級

実態例2-6及び比較例1

実態例1のノルトブロー装置のうち、スチーム温度、スチーム圧力を表1に示した如く変化させ、目付200g/cm²のランダムニブを得た。

このランダムニブを実態例1と高圧に処理して、又毛不織布及び起毛人工皮革を得た。この結果を表1に示す。

以下表1

実態例	ノルトブロー条件		ウェブ物性			乾燥不織布				起毛人工皮革	
	スチーム温度(℃)	スチーム圧力(g/cm ²)	平均繊維径(μ)	面有結度	ポリマー玉の発生	目付(1500-cm ²)	見掛け密度(g/cm ³)	引張り強度(g/cm ²)	Y値	繊維染色要う度	引張り強度(g/cm ²)
1	300	1.0	3.5	0.59	ほとんど無し	5%	0.22	2.8	2.8	3~4級	3.5
2	315	1.8	2.5	0.57	同上	7%	0.23	2.4	4.0	3級	3.3
4	315	5.0	2.0	0.56	無し	5%	0.24	2.2	5.0	3級	3.2
5	325	2.0	1.5	0.52	同上	8%	0.26	2.3	5.8	3級	2.9
6	350	3.0	1.0	0.47	同上	10%	0.26	2.1	6.6	2~3級	2.8
比較例1	340	1.0	2.5	0.62	多い	15%	0.24	1.4	3.6	1級	2.5